

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



PCT



(43) Date de la publication internationale  
7 juillet 2005 (07.07.2005)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/062038 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
GOIN 31/22

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050697

(22) Date de dépôt international :  
15 décembre 2004 (15.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0314868 18 décembre 2003 (18.12.2003) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE DE RENNES 1** [FR/FR]; 2, rue du Thabor, F-35042 Rennes Cedex (FR). **ATMOSPHERE CONT-ROLE** [FR/FR]; 4 et 6, rue des Entrepreneurs, Parc des Activités de la Grande Plaine, F-14760 Bretteville sur Odon (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LAPINTE, Claude** [FR/FR]; 15, rue de la Touche Ablin, F-35510 Cesson-Sevigne (FR). **ROUE, Séverine** [FR/FR]; Neouet-Vian, F-29500 Ergue Gaberic (FR). **IBN GHAZ-ALA, Safaa** [MA/FR]; 80, Résidence Kerfleury, Rue Pablo Neruda, F-35760 Saint Grégoire (FR). **ROUSSEL, Edmond** [FR/FR]; La Picherie, F-14770 Danvou la Ferriere (FR). **LEGRAND, Marc, Henri** [FR/FR]; 9, rue Alphonse et Léonard Gille, F-14000 Caen (FR).

(74) Mandataire : **Cabinet Herrburger**; 115, boulevard Haussmann, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : **ARIPO** (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avec revendications modifiées

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 2 mars 2006

Date de publication des revendications modifiées: 11 mai 2006

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: REACTIVE OXYGEN DETECTING AND/OR ABSORBING COMPOUND, METHOD FOR PREPARING SAID COMPOUND AND A DEVICE COMPRISING IT

(54) Titre : COMPOSE REACTIF DETECTEUR ET/OU ABSORBEUR D'OXYGENE, PROCEDE DE PREPARATION D'UN TEL COMPOSE AINSI QUE DISPOSITIF RENFERMANT CELUI-CI

(57) Abstract: The inventive reactive oxygen detecting and/or absorbing compound is characterised in that it consists of a complex molecular metallic (1)/ ligand (2) derivatives which changes the colour thereof according to the oxydation degree of a métal and is connected to the surface of a solid support (3) by a covalent bond.

(57) Abrégé : Composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène, caractérisé en ce qu'il est constitué par un complexe moléculaire dérivé métallique (1) /ligand (2) changeant de couleur en fonction du degré d'oxydation du métal et relié à la surface d'un support solide (3) par une liaison covalente.



WO 2005/062038 A3

[reçues par le Bureau international le 29 juillet 2005 (29.07.2005);  
revendications originales 1-13 modifiées (3 pages)]

### REVENDICATIONS

1°) Composé réactif détecteur et/ ou absorbeur d'oxygène,  
caractérisé en ce qu'

il est constitué par un complexe moléculaire dérivé de cuivre (1)/ligand (2)  
5 changeant irréversiblement de couleur suite à une variation du degré  
d'oxydation du cuivre et relié à la surface d'un support solide (3) par une  
liaison covalente.

2°) Composé réactif selon la revendication 1,

10 caractérisé en ce que

le complexe moléculaire est relié à la surface du support par  
l'intermédiaire d'un dérivé (4) d'une chaîne organique de liaison renfer-  
mant d'une part une première fonction ou fonction de greffage permettant  
sa fixation sur le support, et d'autre part une seconde fonction ou fonction  
15 de coordination adaptée pour réaliser un couplage avec une entité molé-  
culaire de condensation associée pour former le ligand qui permet la com-  
plexation du dérivé de cuivre.

3°) Composé réactif selon la revendication 2,

20 caractérisé en ce que

le ligand comporte une chaîne hétéroatomique le cas échéant substituée  
renfermant deux groupes fonctionnels imine conjugués et dans laquelle au  
moins deux atomes d'azote dont l'un appartient à un noyau pyridine ou  
analogue sont séparés par deux atomes de carbone.

25

4°) Composé réactif selon la revendication 3,

caractérisé en ce que

la fonction de coordination de la chaîne organique de liaison est une fonc-  
tion aminé.

30

5°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 3 et 4,

caractérisé en ce que

l'entité moléculaire de condensation est constituée par le 2-pyridine car-  
boxaldéhyde, ou l'acide 2-pyridine carboxylique ou son chlorure.

35

6°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,

caractérisé en ce que

le dérivé de cuivre est constitué par CuCl, ou [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>] [PF<sub>6</sub>].

7 °) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

le support est un support polymère organique tel que des billes de polystyrène ou d'un copolymère à base de polystyrène et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction alcène.

8°) Composé réactif selon la revendication 7, caractérisé en ce que

les billes constitutives du support sont des billes de polystyrène fonctionnel possédant une ou plusieurs fonctions aminé primaire et/ ou une ou plusieurs fonctions aminé secondaire.

9°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que

le support est un support minéral tel que des billes d'un verre minéral et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est par exemple une fonction trialkoxysilane notamment triméthoxysilane.

10°) Composé réactif selon la revendication 9,

caractérisé en ce que

la chaîne organique est choisie dans le groupe formé par les 3-amino-propyltriméthoxysilane, N-[3-(triméthoxysilyl)propoyl]éthylènediamine et 3-[2-(2-amino)éthylamino] propyl-triméthoxysilane .

11°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que

le support est constitué par un oxyde métallique activé tel que  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , ou de préférence  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$ .

12°) Procédé de préparation d'un composé réactif selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 dans lequel le support est un support minéral, caractérisé en ce qu'

il comporte les étapes suivantes :

- activation du support par trempage dans une solution acide, lavages puis séchage à l'air,
- greffage de la chaîne organique sur le support activé par trempage dans l'éthanol à température ambiante,

- synthèse in situ du ligand par addition de l'entité moléculaire de condensation à la chaîne organique préalablement greffée sur le support activé ou non à température ambiante et en milieu éthanol, et
- coordination du dérivé de cuivre sur le ligand par trempage dans une  
5 solution d'éthanol à température ambiante sous atmosphère inerte.

13°) Dispositif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène,  
caractérisé en ce qu'  
il renferme un composé réactif selon l'une quelconque des revendications  
10 1 à 12.